Zur Kenntnis

der

Hydroxylamin- und Ammoniak-verbindungen der Metalle.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Armand de Luc
aus Nyon (Schweiz).

München 1900.
Kgl. Hofbuchdruckerei Kastner & Lossen München.

Zur Kenntnis

der

Hydroxylamin- und Ammoniak-verbindungen der Metalle.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Armand de Luc
aus **Nyon** (Schweiz).

München 1900.
Kgl. Hofbuchdruckerei Kastner & Lossen München.

Von der Fakultät angenommen den 23. Juli 1900.

Meinen lieben Eltern

gewidmet.

Die vorliegende Arbeit führte ich auf Anregung und unter der liebenswürdigen Leitung des Herrn Prof. Dr. K. A. Hofmann im chemischen Laboratorium der Kgl. bayr. Akademie der Wissenschaften zu München aus. Ihm und Herrn Professor Dr. H. Freiherrn von Pechmann, meinen hochverehrten Lehrern, danke ich auch an dieser Stelle für das mir bewiesene Interesse und freundliche Entgegenkommen aufs herzlichste.

Inhaltsübersicht.

	Seite
I. Einleitung	9—11
II. Einwirkung von freiem Hydroxylamin und Hydroxylaminsalzen auf Quecksilbersalze .	12—21
III. Einwirkung von Hydroxylamin auf andere Schwermetallsalze	22—27
IV. Einwirkungsprodukte von Alkylamine auf Gold und Platinsalze	27—30
V. Verbindungen von Sulfaminsäure und Hydroxylaminmonosulfonsäure mit Schwermetallen	30—38
VI. Einwirkungsprodukte von concentr. Ammoniak und Chloroform auf Nickel, Kobalt und Platinsalze	39—45

Einleitung.

Das Ammoniak bildet mit Metallen, deren Oxyden und Salzen zwei Reihen von Verbindungen. Es kann sich Ammoniak an ein Salz z. B. Kupfer-Nickelchlorid anlagern, ohne dass durch Austritt von Wasser oder Säuren Metallstickstoffbindungen im Sinne der Valenztheorie entstehen, oder es geschieht dies wie bei Berthellots Knallsilber, dem Knallgold, Knallplatin oder der Millon'schen Base und deren Entwässerungsprodukt.

Die meisten hieher gehörigen Stoffe entstehen aus primären Anlagerungsverbindungen durch sekundär erfolgten Austritt von Wasser z. B. das Knallsilber:

$$2NH_3 + 3Ag_2O = 2NAg_3 + 3H_2O$$

oder das Knallgold.

$$2NH_3 + AuOOH = AuNHNH_2 + 2H_2O.$$

Bei diesem Vorgang wird die Energie aus der Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff zum Teil in der entstehenden Metallstickstoffverbindung aufgespeichert. Durch geringfügige Erwärmung oder Erschütterung aber kann sie zum Austritt veranlasst werden

und dann erfolgt unter Explosion die Zersetzung. Bei dieser wird das Metall als solches frei, so dass man den Gesamtvorgang auch als Reduktion auffassen kann, wobei die einzelnen Zwischenstufen isolierbar sind.

Zu solchen Ueberlegungen kamen K. A. Hofmann und E. C. Marburg bei dem Studium der Hydrazinquecksilberverbindungen.[1]) Sie konnten eine grössere Reihe von Quecksilbersalzen mit Hydrazinhydrat, jodid, nitrat, sulfat, chlorid: $Hg\ Cy_2\ N_2\ H_4$, $Hg\ SO_4.\ N_2\ H_4$, $Hg\ Cl_2\ N_2\ H_4$ darstellen. Alle diese Stoffe sind nur bei neutraler oder besser schwach sauerer Reaktion beständig, ein Zusatz von Alkali oder auch trockenes Erhitzen bewirkt stürmischen Zerfall in Stickstoff, Wasser oder Säure und Metall, also Reduktion.

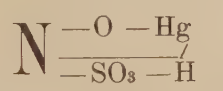
Aus dem Anlagerungsprodukt $Hg\ Cl_2\ N_2\ H_4$ entsteht zunächst die explosive Metallstickstoffverbindung $Hg_2\ Cl_2\ N_2\ H_2$ und diese zerfällt weiterhin in Quecksilberchlorür, Stickstoff und Ammoniak.

Da man nach dem Vorhergehenden bei den Reduktionen von Metallsalzen oder Oxyden durch Ammoniak und durch Hydrazin intermediär Anlagerungs- und Valenzverbindungen nachweisen kann, liegt der Gedanke nahe, zu untersuchen, ob auch andere starke Reduktionsmittel wie Hydroxylamin und Kohlenoxyd imstande sind, mit Metallsalzen sich zu verbinden. Dies ist der Fall, und ich habe im

[1]) Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft: XXX. 2019. und Ann. 305. 191.

Auftrage und unter der gütigen Leitung von Herrn Prof. K. A. Hofmann die folgenden Substanzen hergestellt:

$Hg\ Cl_2\ 2NH_2\ OH$
$Hg\ Cy_2\ 2NH_2\ OH$
$Hg\ J_2\ 2NH_2\ OH$
$Hg\ Cl_2\ 3NH_2\ OH.2NH_2\ OH.HCl$
$Hg\ Cy_2\ 2NH_2\ OH\ HCl$
$Cu\ Cl_2\ 3NH_2\ OH$
$Cd\ Cl_2\ 2NH_2\ OH$
$Pt\ Cl_2.4NH_2\ OH$
$Pt\ Cl_2\ 2N_2\ H_4$
$N\ (CH_3)_2\ Au\ Cl_2$
$NH\ C_2\ H_5\ Au\ Cl_2$
$Hg = N - SO_3\ H$
$Pt = N - SO_3\ H$
$Cu = N - SO_3\ H$



Ferner die Verbindungen:

$Ni\ (NH_3)_6\ Cl$
$> CO$
$Ni\ (NH_3)_6\ Cl$

$Co\ (NH_3)_5\ Cl_2$
$> CO$
$Co\ (NH_3)_5\ Cl_2$

$Pt\ (NH_3)_3\ Cl$
$> CO$
$Pt\ (NH_3)_3\ Cl$

Einwirkung von freiem Hydroxylamin und Hydroxylaminsalzen auf Quecksilbersalze.

Hòfmann[1]) und Marburg haben gezeigt, dass jedes einfache Quecksilbersalz ein Hydrazinmolekül anlagern kann unter Bildung ziemlich beständiger Verbindungen.

Versuche, analoge Körper mit Hydroxylamin zu erhalten, führten zu folgenden Verbindungen:

1) $Hg\ Cl_2\ 2NH_2\ OH$
2) $Hg\ Cy_2\ 2NH_2\ OH$
3) $Hg\ J_2\ 2NH_2\ OH$
4) $Hg\ Cl_2\ 3NH_2\ OH\ 2NH_2\ OH\ HCl$
5) $Hg\ Cy_2\ 2NH_2\ OH\ HCl$

Um die Verbindungen 1 bis 3 zu erhalten wurde eine alkoholische Lösung von freiem Hydroxylamin verwendet. Dieselbe wurde auf folgende Weise dargestellt:

Zu einer Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat in absolutem Alkohol wurde eine berechnete Menge einer Lösung von Natrium in Methylalkohol gefügt. Das gebildete Chlor-

[1]) Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft: XXX. 2019. und Ann. 305. 191.

natrium wurde abfiltriert; in dem klaren Filtrat, welches nun freies Hydroxylamin neben Spuren von Alkali enthielt, war kein Chlor mehr nachzuweisen.

$Hg\ Cl_2\ 2NH_2\ OH$

Lässt man auf eine alkoholische Lösung von Quecksilberchlorid die eben beschriebene Lösung von Hydroxylamin einwirken, am besten unter Zusatz einiger Tropfen Essigsäure, um das von der Darstellung herrührende freie Alkali zu neutralisieren, so erhält man nach einiger Zeit einen schön krystallisierten farblosen Niederschlag. Derselbe wurde mit Alkohol und Aether gewaschen und auf Thon getrocknet.

Wurde nicht ganz frisch dargestelltes Hydroxylamin verwendet, so fiel leicht etwas Calomel aus, welches schnell abfiltriert wurde. Aus dem klaren Filtrat schieden sich nach kurzer Zeit, eventuell beim Einengen auf dem Wasserbad, die erwähnten, nadelförmigen Krystalle ab.

Die Analyse ergab für $Hg\ Cl_2\ 2NH_2\ OH$ folgende Werte:

Berechnet:	Gefunden:
Hg = 59,22 %	Hg = 58,90 %
Cl = 21,10 %	Cl = 21,39 %
N = 8,36 %	N = 8,64 %

Der Körper ist an der Luft ziemlich beständig. Er löst sich in verdünnten Mineral-

säuren auf zu Quecksilberchlorid und Hydroxylaminsalz. Beim trockenen Erhitzen erfolgt schnelles Aufzischen. Wasser und Alkalien bewirken sofortige Zersetzung unter Stickstoffentwickelung und Ausscheidung metallischen Quecksilbers. Fehling'sche Lösung wird augenblicklich reduziert, desgleichen Kaliumpermanganat.

$Hg\ Cy_2\ 2NH_2\ OH$

Setzt man zu einer alkoholischen Lösung von Quecksilbercyanid die alkoholische Lösung von freiem Hydroxylamin unter Zusatz einiger Tropfen absoluten Aethers, so krystallisiert nach einigen Tagen ein farbloser Körper aus. Mit Alkohol und Aether gewaschen und auf Thon getrocknet, besitzt er die Formel

$Hg\ Cy_2\ 2NH_2\ OH.$

Berechnet:	Gefunden:
Hg = 62,89 %	Hg = 62,60 %
C = 7,54 %	C = 7,43 %
N = 17,61 %	N = 17,44 %

Diese Verbindung löst sich in verdünnten Säuren zu Quecksilbercyanid und Hydroxylaminsalz. In reinem Wasser löst sie sich ebenfalls unter Spaltung in die Componenten, die Flüssigkeit reagiert dann schwach alkalisch. Durch Alkalien erfolgt langsame Reduktion zu Metall. Trockenes Erhitzen bewirkt ruhige Zersetzung ohne Aufzischen.

$Hg\ J_2\ 2NH_2\ OH$

Sättigt man eine methylalkoholische Lösung von Hydroxylamin mit Kohlensäure unter starker Eiskühlung und Zugabe einiger Tropfen Wasser und versetzt diese Lösung vorsichtig mit einer ebenfalls gutgekühlten Lösung von Quecksilberjodid in Alkohol, so fällt nach einiger Zeit ein krystallisierter, intensiver gelber Körper aus, dem die Formel:

$Hg\ J_2\ 2NH_2\ OH$ zukommt,

Berechnet:	Gefunden:
Hg = 38,46 %	Hg = 38,10 %
J = 48,84 %	J = 48,55 %
N = 5,38 %	N = 5,02 %

Die Kohlensäure bezweckt bei dieser Darstellung eine Abschwächung der Reduktionsfähigkeit des Hydroxylamins, während ein Zusatz von Wasser erforderlich war, um die Bildung eines Niederschlages von Hydroxylamincarbonat zu verhindern.

Dieser Körper ist ziemlich unbeständig. Der geringste Ueberschuss von Hydroxylamin reduziert ihn zu Quecksilberjodür eventuell zu metallischem Quecksilber. Dem Lichte ausgesetzt wird er grau. Auch bei Lichtabschluss im Exsiccator lässt er sich kaum einige Stunden aufbewahren.

Dieser grossen Unbeständigkeit des Körpers ist es zuzuschreiben, dass die Resultate der Analyse nicht genauer ausfielen. —

Erhitzt man die Verbindung für sich im Reagensrohr, so zerfällt sie unter schwachem

Zischen; durch verdünnte Säuren, auch schon durch Wasser wird sie in ihre Componenten, Quecksilberjodid und Hydroxylamin, zerlegt. Alkalien bewirken Zersetzung unter Abscheidung von Quecksilber und Entwicklung von Stickstoff.

$$Hg\,Cl_2\,3NH_2\,OH\,.\,2NH_2\,OH\,.\,H\,Cl.$$

Lässt man auf Quecksilberchloridlösung salzsaures Hydroxylamin einwirken unter Zusatz einer Base in der Absicht die an das Hydroxylamin gebundene Säure zu binden, so erhält man die eingangs erwähnte Verbindung:

$$Hg\,Cl_2\,3NH_2\,OH\,.\,2NH_2\,OH\,.\,H\,Cl.$$

Diese allgemeine Darstellungsmethode liess sich verschiedentlich modifizieren und es gelang, diesen Körper auf drei verschiedene Arten vollkommen rein und in befriedigender Ausbeute darzustellen.

1) Versetzt man die Lösung von Quecksilberchlorid in absolutem Alkohol mit Hydroxylaminchlorhydrat und concentriertem alkoholischem Ammoniak, solange bis der entstandene Niederschlag nicht mehr verschwindet; filtriert von dem gebildeten Niederschlag ab und überlässt die Lösung der Krystallisation, so erhält man eine Verbindung, die in Alkohol umkrystallisiert, in schönen hexagonalen, farblosen, stark doppelbrechenden Tafeln erscheint. —

2) Versetzt man unschmelzbaren Praecipitat mit einer wässerigen Lösung von Hydro-

xylaminchlorhydrat, digeriert vorsichtig auf dem Wasserbad, filtriert und versetzt mit Alkohol, so krystallisiert aus dem Filtrat dieselbe Verbindung

$$Hg\,Cl_2\,3NH_2\,OH\,.\,2NH_2\,OH\,.\,H\,Cl.$$

3) Die dritte Art besteht darin, dass man an Stelle von alkoholischem Ammoniak, Natrimnacetat anwendet.

Die auf diese drei Arten gewonnenen Körper stimmen in ihrer Krystallform und ihren optischen Eigenschaften vollkommen überein. Auch die Uebereinstimmung im Schmelzpunkt (123°) und in den Resultaten der Analysen bürgen dafür, dass in den drei Fällen ein und derselbe Körper vorliegt.

Die Analyse ergab für

$$Hg\,Cl_2\,3NH_2\,OH\,2NH_2\,OH\,H\,Cl$$

folgende Werte:

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
Hg = 39,30 %	Hg = 39,73 %	39,48 %
Cl = 27,89 %	Cl = 28,40 %	27,60 %
N = 13,75 %	N = 13,93 %	13,54 %

Dieser Körper ist ziemlich wasserlöslich; beim Erhitzen für sich im Reagensrohr zersetzt er sich unter merkbarem Zischen. Concentrierte Schwefelsäure macht aus ihm Salzsäuregas frei. Mit Alkalien versetzt fällt unter Stickstoffentwicklung elementares Quecksilber aus.

Abnorme Salze des Hydroxylamins, in denen weniger Säure vorhanden ist als einem

Ammoniumsalz entspricht, sind schon seit langer Zeit bekannt.

Lossen[1]) hat ein „Halbsaures“ und ein „Zweidrittelsaures“ Chlorhydrat:

$$2NH_3\ O\ 1H\ Cl \text{ und } 3NH_3\ O\ 2H\ Cl$$

dargestellt. Diesem ähnlich sind die von Piloty[2]) und Ruff, wie auch die von Dunstan[3]) und Golding[4]) beschriebenen Salze $HJ\ 2NH_3\ O$ und $HJ\ 3NH_3\ O$. —

Die vorliegende Verbindung erscheint demnach hervorgegangen aus meiner oben beschriebenen Verbindung $Hg\ Cl_2\ 2NH_2\ OH$ dem Dihydroxylaminquecksilberchlorid durch weiteren Hinzutritt des „Zweidrittelsauren“ Chlorhydrats von Lossen $3NH_2\ OH.\ 2H\ Cl$. Also:

$$Hg\ Cl_2\ 2NH_2\ OH + 3NH_2\ OH\ 2H\ Cl.$$

$$Hg\ Cy_2\ 2NH_2\ OH\,.\,H\ Cl.$$

Versetzt man alkoholisches Quecksilbercyanid mit Methylalkoholischem salzsaurem Hydroxylamin und einigen Tropfen Natriumacetat und digeriert kurze Zeit auf dem Wasserbad, so krystallisiert ein schöner farbloser Körper aus von der Zusammensetzung:

$$Hg\ Cy_2\ 2NH_2\ OH\ HCl$$

Berechnet:	Gefunden:
Hg = 51,15 %	Hg = 51,81 %
C = 6,15 %	C = 6,30 %

[1]) Ann. 160. 247.
[2]) Ber. 30. 1656 Anmerk.
[3]) Journ. chem. Soc. 69. 839.
[4]) Chem. News. 73. 196.

Berechnet:	Gefunden:
N = 14,39 %	N = 14,60 %
Cl = 18,15 %	Cl = 17,84 %

Bei dieser Verbindung wurde der Stickstoff in zwei Portionen bestimmt. Zur gesonderten Bestimmung des Hydroxylaminstickstoffs wurde ein kleines Fraktionierkölbchen mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen, durch den ein Tropftrichter und ein Zuleitungsrohr hineinragten. Das Destillationsrohr des Kölbchens war mit einem Azotometer verbunden. In diesem Apparat wurde eine abgewogene Menge der Verbindung mit wenig Wasser und überschüssigem Mercurisalz versetzt und nach dem Austreiben der Luft durch einen Kohlensäurestrom Natronlauge aus dem Tropftrichter zufliessen lassen. Der entwickelte Stickstoff wurde durch einen Kohlensäurestrom unter gelindem Erwärmen in das Azotometer übergetrieben. —

Auf diese Weise wurden 6,95 % Stickstoff, also die Hälfte der theoretischen Gesamtmenge 14,39 % gefunden. Hierdurch ist bewiesen, dass von den vier Stickstoffatomen zwei als Hydroxylamin und zwei als Cyan vorliegen. Die Krystalle sind wasserlöslich; bei trockenem Erhitzen für sich im Reagensrohr entweichen Stickstoff und Stickoxyde, auch etwas Cyangas, während Quecksilber an den oberen Teilen des Reagensrohres sublimiert. Alkalien zersetzen den Körper unter Stickstoffentwicklung und Ausscheidung elementaren Quecksilbers.

Da es Hofmann[1]) und Marburg gelungen ist, die Molekülverbindung $Hg\ Cl_2\ N_2\ H_4$ überzuführen in die Valenzverbindung:

Cl Hg—NH—NH—Hg Cl, war zu hoffen, eine sich vom Hydroxylamin ableitende Verbindung: Cl Hg—NH—OH zu gewinnen. Während aber die Hydrazinverbindung $Hg\ Cl_2\ N_2\ H_4$ schon durch Wasser allein, besser unter Zusatz von Natriumacetat in die gewünschte Valenzverbindung übergeht, war auf diese Weise die entsprechende Hydroxylamin-Verbindung nicht zu erhalten. —

Dass jedoch eine derartige Verbindung, wenn auch nur vorübergehend, existenzfähig ist, erhellt aus folgendem Versuche:

In eine gut gekühlte, wässerige Lösung von freiem Hydroxylamin wurde, zur Neutralisation des aus der Darstellung herrührenden überschüssigen Alkalis, Kohlensäure eingeleitet und diese Lösung zu einer ebenfalls gekühlten, mit Kohlensäure gesättigten Quecksilberchloridlösung hinzugegeben. Es fiel sogleich ein blassgelber, schwerer Niederschlag, der sich jedoch in wenigen Sekunden durch Reduktion in Calomel verwandelte. Nach einiger Zeit griff die Reduktion tiefer ein, und es schied sich unter stürmischer Stickstoffentwickelung metallisches Quecksilber aus. Die gelbe Farbe der so unbeständigen Verbindung hat die grösste Aehnlichkeit mit der Hydrazinverbindung $Hg_2\ Cl_2\ N_2\ H_2$.

[1]) Ann. d. Chem. 305. 191.

Auf ähnliche Weise entsteht vorübergehend die in Frage stehende Verbindung, wenn man ein wässeriges Gemisch von Quecksilberchlorid und Hydroxylaminchlorhydrat vorsichtig mit Kaliumbicarbonat abstumpft.

Ein weiterer Versuch, die gesuchte Verbindung zu isolieren, führte ebenfalls zu einem negativen Resultat: Zu einer alkoholischen Lösung des Dihydroxylaminquecksilberchlorids $Hg\ Cl_2\ 2NH_2\ OH$ wurde etwas mehr als die molekulare Menge Quecksilberchlorid zugegeben und dann unter guter Kühlung Wasser zugetröpfelt. Die zu erwartende Verbindung wäre in diesem Fall nur der Einwirkung von wässerigem Alkohol ausgesetzt gewesen, der im Gegensatz zu reinem Wasser die Reduktionswirkung des Hydroxylamins zu verhindern geeignet schien. Indessen trat auch hier Reduktion ein. —

Es bliebe eventuell noch zu versuchen, ob aus Quecksilberchlorid und einem α-alkylierten Hydroxylamin ein entsprechendes Derivat $Cl\ Hg—NH—O—CH_3$ zu gewinnen wäre. Doch bin ich, aus Mangel an Zeit, nicht zur Ausführung des Versuches gekommen. —

Die Sauerstoffsalze des Quecksilbers wie Mercurinitrat, Mercuronitrat, Quecksilbersulfat etc. wirken auf Hydroxylaminlösungen lebhaft reduzierend, ohne dass ich intermediäre Anlagerungsprodukte isolieren konnte.

Einwirkung von Hydroxylamin auf andere Schmelzmetalle.

Weitere Versuche, Hydroxylamin an Metallsalze anzulagern führten zu folgenden Verbindungen:

$$Cu\ Cl_2\ 3NH_2\ OH$$
$$Cd\ Cl_2\ 2NH_2\ OH$$
$$Pt\ Cl_2\ 4NH_2\ OH.$$

Lossen[1]) erwähnt, „dass Hydroxylamin aus alkalischen Kupferlösungen zunächst einen hellgrünen Niederschlag ausfällt, der erst beim Erwärmen oder nach kurzem Stehen in rotes Oxydul übergeht".

Indessen kann man das oben erwähnte Zwischenprodukt erhalten, wenn man folgendermassen verfährt:

Zu einer methylalkoholischen Lösung von Kupferchlorid fügt man tropfenweise unter Eiskühlung und unter lebhaftem Schütteln eine eventuell mit wenig Essigsäure versetzte (zur Abstumpfung freien Alkalis) Lösung von alkoholischem Hydroxylamin. Es bildet sich zunächst ein schmutzig grüner Niederschlag, der allmählig unter gleichzeitiger Blaufärbung der Lösung in einen schön krystallisierten Körper von intensiv violetter Farbe übergeht. Die Analyse ergab für

$$Cu\ Cl_2\ 3NH_2\ OH$$

Berechnet:	Gefunden:
Cu = 27,19 %	Cu = 27,11 %
Cl = 30,40 %	Cl = 30,05 %
N = 17,98 %	N = 18,25 %

[1]) Ber. 8. 357.

Dieser Körper ist leicht zersetzlich, er lässt sich kaum länger als einige Stunden im Vacuum aufbewahren. Beim trockenen Erhitzen für sich im Reagensrohr verpufft er explosionsartig unter grüner Feuererscheinung; in Wasser löst er sich mit schmutzig-grüner Farbe. Von Mineralsäuren wird er zu Kupferchlorid und Hydroxylaminsalz gelöst. Alkalien zersetzen ihn unter lebhafter Stickstoffentwickelung und Abscheidung von Kupferchlorür respective elementarem Kupfer. Da der Körper manchmal schon im Exsiccator heftig explodiert, so ist damit gewisse Vorsicht geboten.

$Cd\ Cl_2\ 2NH_2\ OH$

Aus Cadmiumchlorid und freiem Hydroxylamin in Methylalkohol erhielt ich unter den gleichen Bedingungen und unter Zusatz einiger Tropfen Aether einen farblosen krystallisierten Körper von der Zusammensetzung $Cd\ Cl_2\ 2NH_2\ OH$.

Berechnet:	Gefunden:
Cd = 44,97 %	Cd = 44,48 %
Cl = 28,50 %	Cl = 28,32 %
N = 11,24 %	N = 11,25 %

Der Körper ist zum Unterschiede von den vorigen ziemlich beständig; er ist fast wasserunlöslich, in Alkohol unlöslich. Mineralsäuren lösen ihn zu Cadmiumchlorid und Hydroxylaminsalz. „Crismer“[1]) hat den eben erwähnten Körper durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf $Cd\ CO_3$ auch erhalten.

[1]) Bull. VI (1891) 794.
„ V (1890) 114.

$Pt\ Cl_2\ 4NH_2\ OH$

Diese Verbindung wurde schon von Lossen und Alexander[1]) durch Einwirkung von Platinchlorid auf Hydroxylaminchlorhydrat dargestellt. —

Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass ich durch Einwirkung von freiem alkoholischem Hydroxylamin auf Platinaethylaminsalmiak

$$Pt\ Cl_6 \left(N \begin{matrix} -H \\ -H \\ -H \\ -C_2H_5 \end{matrix} \right)_2$$

die Verbindung $Pt\ Cl_2\ 4NH_2\ OH$ erhalten habe. Der Körper ist farblos; er ist in Wasser sehr leicht löslich, löslich in Mineralsäuren. Beim trockenen Erhitzen für sich im Reagensrohr zischt er leise auf und es hinterbleibt dabei elementares Platin. Alkalien reduzieren unter Stickstoffentwickelung. Die Resultate der Analyse stimmen mit denen von Lossen aufs beste überein.

Fügt man zu einer Lösung von Goldchlorid tropfenweise freies alkoholisches Hydroxylamin, so tritt Reduktion zu metallischem Golde ein, welches sich als Spiegel an die Wände des Gefässes absetzt; die Flüssigkeit wird dabei farblos. Gibt man einige Tropfen Kali- oder Natronlauge hinzu, sodass die Flüssigkeit deutlich alkalisch reagiert, so wird die Reduktion in hohem Masse gefördert. Es lag nun der Gedanke nahe, dass Hydroxylamin wie schwef-

[1]) Ann. 246. 239.

lige Säure oder Formalin dazu dienen könnte, Gold aus seinen Verbindungen quantitativ abzuscheiden. Dies ist auch thatsächlich der Fall. Fügt man zu einer Goldlösung, auf Zusatz von etwas Alkali freies Hydroxylamin und erwärmt dabei auf dem Wasserbad, so ist im Filtrat kein Gold mehr nachweisbar. Eine quantitative Untersuchung bestätigte das Vorhergesagte.

Im Anhang an dieses Kapitel sei noch eine Verbindung erwähnt, über welche in der Litteratur bisher noch keine Angaben vorliegen. Es ist dies das Platinhydrazin von der Zusammensetzung:

$$Pt\ Cl_2\ 2N_2\ H_4$$

Eine Lösung von Hydrazinhydrat, erhalten durch Destillation von Hydrazinsulfat mit Kalilauge, die mit einigen Tropfen Essigsäure bis zur neutralen Reaktion versetzt wurde, wird zu einer möglichst neutralen Lösung von Platinchlorid gefügt, es fällt sofort ein gelblichweisser krystallisierter Körper aus, der mit Alkohol und Aether gewaschen und auf Thon getrocknet der Zusammensetzung $Pt\ Cl_2\ 2N_2\ H_4$ entspricht.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 58,96 %	Pt = 59,12 %
N = 17,02 %	N = 17,32 %
Cl = 21,58 %	Cl = 21,30 %

Der Körper ist in Wasser unlöslich, löslich in Mineralsäuren zu Platinsalz und Hydrazinsalz. Beim trockenen Erhitzen im Reagensrohr verpufft er ziemlich lebhaft unter Hinterlassung elementaren Platins; concentrierte Schwefelsäure ruft keine Veränderung hervor. Fehling'sche Lösung wird sofort reduziert, desgleichen auch Silbernitrat sowohl in sauer als in alkalischer Lösung.

Es wurden Versuche angestellt, um zu ermitteln, ob die Körper:

Dihydroxylaminquecksilberchlorid,
Dihydroxylamincadmiumchlorid und
Trihydroxylaminkupferchlorid

noch Ammoniak anlagern können, und zwar wurde sowohl concentriertes wässeriges als auch alkoholisches Ammoniak verwendet. In beiden Fällen zeigte sich jedoch, dass das Ammoniak das Hydroxylamin verdrängt. Bei allen Versuchen war eine deutliche Stickstoffentwickelung wahrzunehmen.

Das Hydroxylamin - Quecksilberchlorid wurde zersetzt unter Abscheidung metallischen Quecksilbers.

Das Hydroxylamincadiumchlorid blieb anfangs klar; nach kurzer Zeit aber fiel Cadmiumhydroxyd aus, welches sich bei einer

weiteren Zugabe von Ammoniak wieder auflöste.

Aus Trihydroxylaminkupferchlorid entstand das Cuprammoniumsalz $Cu\ Cl_2\ 4NH_3 + 1$ aq.

Einwirkung von Alkylaminen auf Gold und Platinsalze.

Die Einwirkungsprodukte von Alkylaminen auf Quecksilbersalze sind den Ammoniak-Einwirkungsprodukten analog und schon von Köhler[1]) und K. A. Hofmann[2]) und Marburg beschrieben worden. Ich habe aus Goldchlorid mit Aethylamin und Dimethylamin erhalten das

Dichlorauridimethylamin:

$$N \begin{matrix} -CH_3 \\ -CH_3 \\ -Au\ Cl_2 \end{matrix}$$

und das

Dichloraurimonoaethylamin

$$N \begin{matrix} -H \\ -C_2\ H_5 \\ -Au\ Cl_2 \end{matrix}$$

Fügt man zu einer concentrierten Goldchloridlösung freies Dimethylamin, erhalten durch Destillation von salzsaurem Dimethylamin mit reiner Kalilauge, so fällt ein gelbbrauner amorpher Körper aus. Bei dieser Dar-

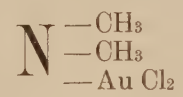
---

[1]) Ber. 12. 22. 108.
„ 12. 23. 23.

[2]) Ann. d. Chem. 305. 214.

stellung ist jedoch einige Vorsicht geboten, da schon ein geringer Ueberschuss von Dimethylamin eine Reduktion zu elementarem Gold herbeiführt. Die Goldbestimmung wurde folgendermassen ausgeführt: Die Substanz wurde in wenig verdünnter Salzsäure gelöst, zwei bis drei Mal mit Schwefelammonium versetzt und auf dem Wasserbad zur Trockene eingedampft und schliesslich bis zur Gewichtskonstanz geglüht.

Die Analyse ergab für



folgende Werte:

Berechnet:	Gefunden:
Au = 63,06 %	Au = 63,48 %
Cl = 22,68 %	Cl = 22,33 %
N = 4,79 %	N = 4,40 %
C = 7,66 %	C = 7,50 %

Der Körper ist in Wasser unlöslich, dagegen löslich in verdünnten Mineralsäuren.

Beim trockenen Erhitzen verzischt er deutlich; der Rückstand ist elementares Gold. Alkalien zersetzen ihn unter Stickstoffentwicklung. — Digeriert man die Substanz einige Tage hindurch mit concentriertem, alkoholischem Ammoniak, so ist eine äusserliche Veränderung nicht wahrzunehmen. Eine nähere Untersuchung jedoch ergab, dass der Körper eine weitgehende Umwandlung erlitten hatte. Beim

trockenen Erhitzen explodierte er heftig, so dass der Schluss nahe lag, dass wir es nur mit Knallgold zu thun hatten, was auch die Analyse bestätigte.

Die analoge Verbindung mit Monoaethylamin, das Dichloraurimonoaethylamin erhält man auf gleiche Weise. Es fällt ein ebenfalls gelbbrauner amorpher Körper aus. Auch hiebei ist ein Ueberschuss von Monoaethylamin zu vermeiden. Die Goldbestimmung wurde ausgeführt wie bei dem Dimethylaminkörper. Die Analyse ergab für

$$N \begin{matrix} -H \\ -C_2H_5 \\ -Au\,Cl_2 \end{matrix}$$

Berechnet:	Gefunden:
Au = 63,14 %	Au = 63,49 %
Cl = 22,75 %	Cl = 22,45 %
N = 4,82 %	N = 4,68 %
C = 7,69 %	C = 7,48 %

Der Körper besitzt dieselben Eigenschaften wie der vorhergehende, ist ebenfalls in Wasser schwer löslich, aber löslich in Mineralsäuren. Beim trockenen Erhitzen zischt er leicht auf unter Zurücklassung von elementarem Gold.

Mit Platinchlorid gelang es mir nicht, ähnliche Verbindungen zu erzeugen, in welchen Wasserstoffatome der Amine durch Platinreste ersetzt sind, vielmehr erhielt ich immer die schon längst bekannten Platindimethylamin-

und Platinaethylaminsalmiake von der Zusammensetzung

etc.

Verbindungen von Sulfaminsäure und Hydroxylaminmonosulfonsäure mit Schwermetallen.

Substituiert man im Ammoniak Wasserstoffatome durch aliphatische Reste, so wird dadurch die Fähigkeit des Stickstoffs, Säuren anzulagern, erhöht, die Basennatur also verstärkt. Führt man aber Phenylgruppen ein, so schwächt man die Fähigkeit zur Salzbildung in sehr bedeutendem Masse. Das Anilin zum Beispiel reagiert nicht mehr alkalisch, gibt mit Kohlensäure keine Verbindung, selbst nicht mit Essigsäure. Im Diphenylamin kann der Stickstoff bei Gegenwart von Wasser nicht mehr Säuren binden. Spezifisch saure Gruppen wie Acetyl-, Succinyl-, oder Phtalyl-Reste bewirken, dass der neben ihnen an den Stickstoff gebundene Wasserstoff gegen Metalle ersetzbar wird, also sauren Charakter annimmt. Zu ausgesprochenen Säuren werden Ammoniak oder primäre Amine durch den Eintritt des Benzolsulfonrestes $C_6 H_5 — SO_2$. Man könnte demnach annehmen und erwarten, dass die Sulfaminsäure $NH_2 SO_3 H$ nicht nur das Wasser-

stoffatom ihrer Sulfogruppe, sondern auch die Wasserstoffatome der Amidogruppe gegen Metalle ersetzen lasse.

Die Sulfaminsäure ist durch die bequeme von Raschig[1]) aufgefundene Darstellungsmethode, welche auf der Einwirkung von schwefliger Säure auf Hydroxylaminchlorhydrat beruht, eine leicht zugängliche Substanz geworden.

Ueber das Verhalten der Säure gegen Metallsalze liegen bis jetzt jedoch nur wenige Erfahrungen vor. P. Eitner[2]) und C. Paal und F. Kretschmer[3]) stellten das Silbersalz NH_2—SO_3—Ag, das Kupfersalz und das Baryumsalz dar, aus welch' letzterem die Sulfaminsäure freigemacht werden kann.

Uns gelang es folgende Verbindungen herzustellen:

$$Hg = N—SO_3\ H$$
$$Pt = N—SO_3\ H$$
$$Cu = N—SO_3\ H$$

Bei diesen Versuchen wurde die Sulfaminsäure stets im Ueberschuss angewandt; oft war es nötig, dieselbe mit etwas Kalilauge abzustumpfen. Die Körper fielen gewöhnlich erst erst dann aus, wenn die Lösung etwas auf dem Wasserbade erwärmt wurde. —

Mercuriamidosulfonsäure.

Fügt man zu einer concentrierten Lösung von Amidosulfonsäure tropfenweise und unter

[1]) Ann. d. Chem. 241. 161.
[2]) Ber. 26. 2836.
[3]) Ber. 27. 1242.

starkem Schütteln frischgeschlämmtes Quecksilberoxyd, so entfärbt sich letzteres und es fällt ein farbloser krystallinischer Niederschlag schlag aus, der mit Alkohol und Aether gewaschen und auf Thon getrocknet die Formel $Hg = N—SO_3$ besitzt.

Berechnet:	Gefunden:
Hg = 67,80 %	Hg = 68,30 %
S = 10,84 %	S = 11,20 %
N = 4,74 %	N = 4,30 %

Zur Bestimmung des Schwefels wurde folgendermassen verfahren: Die Substanz wurde mit Salpeter (1 Teil) und Soda (3 Teile) geschmolzen, die Schmelze in verdünnter Salzsäure gelöst und die entstandene Schwefelsäure als Baryumsulfat gefällt. Ein Versuch, die Oxydation mit Bromwasser auszuführen, führte zu ungenauen Resultaten.

Der Körper löst sich in Wasser ziemlich schwer auf, wohl aber schon in verdünnten Mineralsäuren. Beim gelinden Erwärmen für sich entweicht Ammoniak; bei stärkerem Erhitzen aber macht sich ein intensiver Geruch nach schwefliger Säure bemerkbar. Kocht man die Verbindung mit Alkalien, so wird sie unter Stickstoffentwicklung und Abscheidung von metallischem Quecksilber zersetzt.

Bei der Einwirkung von Mercurinitrat auf Amidosulfonsäure entstand ebenfalls ein farbloser, krystallinischer Körper, in welchem keine Salpetersäure mehr nachweisbar war und dessen Analyse die Identität mit der eben erwähnten Verbindungn $Hg = N—SO_3 H$ ergab.

Versuche, eine der Mercuri-Amidosulfonsäure analoge Verbindung mit einwertigem Quecksilber zu erhalten, gelang nicht. Beim vorsichtigen Hinzufügen einer Lösung von Mercuronitrat zu Amidosulfonsäure, entstand zwar immer ein schwerer, weisser Niederschlag, wobei manchmal eine Stickstoffentwicklung beobachtet werden konnte, doch ergab eine nähere Untersuchung desselben, dass wir es mit Mercurosulfat zu thun hatten. Die Gegenwart von Stickstoff war nicht nachzuweisen.

Amidokupfersulfonsäure.

Versetzt man eine concentrierte Lösung von Amidosulfonsäure mit Kupferchlorid und erwärmt vorsichtig einige Zeit auf dem Wasserbade, so krystallisiert beim Erkalten ein grüner Körper aus, dem die Formel $Cu = N—SO_3 H$ zukommt.

Berechnet:	Gefunden:
Cu = 40,06 %	Cu = 40,77 %
S = 20,01 %	S = 20,25 %
N = 8,83 %	N = 8,83 %

Diese Verbindung ist in Wasser löslich und verhält sich beim trockenen Erhitzen für sich analog dem vorhergehenden Körper. Sie verliert zuerst Ammoniak, dann schweflige Säure. Beim Kochen mit Alkalien erfolgt langsame Reduktion unter Stickstoffentwicklung.

Amidoplatosulfonsäure.

In seiner Arbeit über die Amidosulfonsäure teilt Raschig mit, dass es ihm nicht gelang,

eine Verbindung der Sulfaminsäure mit Platinchlorid zu erhalten. Auch von mir angestellte wiederholte Versuche zur Darstellung einer solchen Verbindung blieben ohne Erfolg.

Dagegen gelang es, mit Platinchlorürchlorkalium und Sulfaminsäure einen beinahe farblosen, kaum gelbstichigen, amorphen Körper zu erhalten.

Eine concentrierte Lösung von Sulfaminsäure wurde vorsichtig mit Platinchlorürchlorkalium versetzt und kurze Zeit auf dem Wasserbade etwas eingeengt. Beim Erkalten schied sich die erwähnte Verbindung aus.

Die Analyse ergab für $Pt{=}N{-}SO_3H$ folgende Werte:

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 66,85 %	Pt = 67,12 %
S = 10,82 %	S = 11,07 %
N = 5,13 %	N = 4,84 %

Die Verbindung ist in Wasser ziemlich schwer löslich, löst sich aber leicht in verdünnten Mineralsäuren. Beim trockenen Erhitzen für sich entweicht ebenfalls Ammoniak und schweflige Säure. Der Rückstand ist elementares Platin.

Weitere Versuche, Verbindungen der Sulfaminsäure mit Cadmium, Silber und Gold zu erhalten, gelangen nicht.

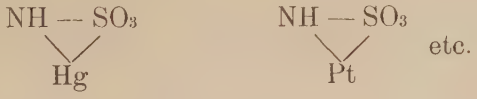
Gibt man zu einer Lösung von Cadmiumchlorid Sulfaminsäure, so bleibt die Lösung klar. Beim Eindampfen derselben scheidet sich

ein Gemenge von Cadmiumchlorid und Amidosulfonsäure aus.

Mit feuchtem Silberoxyd konnte ich nur das bekannte, schwer lösliche Salz $NH_2 SO_3 Ag$ erhalten, welches P. Eitner[1]) bereits beschrieben hat.

Goldsalze bleiben in saurer Lösung durch Sulfaminsäure unverändert; in alkalischer Lösung tritt sofort Reduktion ein, so dass es unmöglich ist, charakteristische Zwischenprodukte zu isolieren.

Die vorhergehenden Verbindungen der Sulfaminsäure mit Quecksilber, Kupfer- und Platinsalzen habe ich in dem Sinne aufgefasst, dass die zwei Wasserstoffatome der Amidogruppe durch zweiwertiges Metall ersetzt sind. Diese Auffassung ist nicht einwandsfrei und zwar deshalb, weil doch die Sulfogruppe einen weit ausgeprägteren Säurecharakter besitzt als die Amidogruppe. Mit mehr Wahrscheinlichkeit daher dürften diesen Körpern die Formeln:



zukommen, in welchen das zweiwertige Metall an Stelle eines Wasserstoffatoms der Amidogruppe und des Wasserstoffatoms der Sulfogruppe eingetreten ist.

[1]) Ber. 26. 2836.

Einwirkung von Hydroxylaminmonosulfonsaurem Kali auf Quecksilbersalze.

Bis jetzt sind nur Salze der Hydroxylaminmonosulfonsäure bekannt, in denen die Sulfogruppe in bekannter Weise mit Oxyden sich verbunden hat.

Es gelang uns, durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf diese Säure, respective auf ihr Kalisalz eine interessante Verbindung darzustellen, die deswegen bemerkenswert ist, weil es, nach den von uns angestellten Versuchen wahrscheinlich ist, dass das zweiwertige Quecksilber mit einer Valenz direkt am Stickstoff mit der anderen am Sauerstoff der Hydroxylgruppe gebunden ist.

Das Hydroxylaminmonosulfonsaure Kali wurde nach Raschig's Angaben hergestellt.

Fügt man zu einer ziemlich concentrierten wässerigen Lösung von Hydroxylaminmonosulfonsaurem Kali tropfenweise frisch geschlämmtes Quecksilberoxyd und erwärmt auf circa 60 bis 70 Grad, so wird allmählig alles Quecksilberoxyd entfärbt. Es fällt dabei ein farbloser Körper aus, der mit Alkohol und Aether gewaschen, und auf Thon getrocknet der empirischen Formel

N O SO_3 Hg entspricht.

Berechnet:	Gefunden:
Hg = 64,30 %	Hg = 64,17 %
N = 4,50 %	N = 4,41 %
S = 10,31 %	S = 10,20 %

Diese Verbindung löst sich in ganz verdünnter Salzsäure auf. Beim trockenen Erhitzen für sich wird zuerst etwas Ammoniak entwickelt, worauf eine starke Entwicklung von schwefliger Säure folgt. Alkalien zersetzen allmählig unter Abscheidung elementaren Quecksilbers; dabei entweicht Stickstoff. Beim Kochen mit Alkalien, manchmal schon beim Kochen mit Wasser erfolgt Zersetzung. Ammoniakalische Silberlösung wird reduziert, desgleichen auch Palladiumchlorürlösung. Quecksilberchlorid wird zu Quecksilberchlorür reduziert.

Zahlreiche Versuche zur Darstellung einer entsprechenden Kupferverbindung wurden angestellt mit Kupferhydroxyd, Kupferchlorid, Kupfernitrat, Kupferoxyd, auch mit Kupferacetat, jedoch ohne Erfolg.

Entweder bleibt die Lösung beim Zugeben von hydroxylaminmonosulfonsaurem Kali unverändert und es krystallisiert beim Eindampfen jedes für sich aus, (dies ist der Fall bei Kupfernitrat, Kupferacetat und Kupferchlorid) oder es tritt eine Reduktion des Kupfers ein, die je nach der Menge des angewandten hydroxylaminmonosulfonsauren Kalis zu Kupferoxydul oder bis zu elementarem Kupfer führt; dies ist der Fall bei Kupferhydroxyd. Arbeitet man in alkalischer Lösung, so ist überall eine sofortige Reduktion zu bemerken.

Goldchlorid, Platinchlorür und Silbernitrat werden zu elementarem Metall reduziert. Gibt

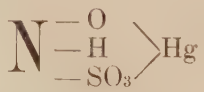
man zu einer Goldchloridlösung vorsichtig hydroxylaminmonsulfonsaures Kali, so bleibt die Lösung zuerst unverändert, bald aber tritt Zersetzung ein; es entweicht Stickstoff und metallisches Gold setzt sich an die Wände des Gefässes ab. Säuert man die Lösungen an, ehe man sie auf einander einwirken lässt, so bleibt die Flüssigkeit klar. Erwärmt man sorgfältig auf dem Wasserbade, so tritt, sobald die zugegegebene Säure verdampft ist, Zersetzung ein.

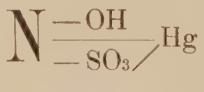
Die Konstitution des eben erwähnten Körpers NO SO_3 Hg kann verschiedentlich aufgefasst werden, und es sind hier drei Möglichkeiten vorhanden.

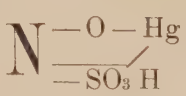
1) Das zweiwertige Metall tritt an Stelle eines Wasserstoffatoms der Sulfo- und desjenigen der Hydroxylgruppe.

2) Es tritt an Stelle der Wasserstoffatome der Amido- und Sulfogruppe.

3) Endlich es ist halb am Stickstoff und halb am Sauerstoff der Hydroxylgruppe gebunden.

1) 

2) 

3) 

Welche der drei Constitutionsformeln die zutreffende ist, wage ich nicht zu entscheiden, und es möge deshalb die Frage dahingestellt sein. —

Einwirkungsprodukte von concentriertem Ammoniak und Chloroform auf Nickel, Cobalt und Platinsalze.

Aus dem Vorhergehenden geht hervor, dass nur in verhältnissmässig wenig Fällen ein an Stickstoff gebundenes Wasserstoffatom durch Metall substituirbar ist.

Um kurz zu recapitulieren, haben wir ausser den bekannten Praecipitaten, dem Knallgold Cl-Hg-NH_2, Hg Cl_2 ($2NH_3$) und Au NH NH_2 dem Knallsilber und den complicierten Knallplatinpraeparaten ein durch Chlorquecksilber substituiertes Hydrazin durch K. A. Hofmann[1]) und Marburg kennen gelernt. Diesen fügten wir hinzu die Chlorauridimethylamin-Verbindungen; ferner die eben besprochenen Derivate der Amidosulfonsäure und der Hydroxylaminmonosulfonsäure.

Die Verbindungen von Hydroxylamin mit Quecksilberchlorid, Quecksilberjodid und Quecksilbercyanid, nämlich das Dihydroxylamin-Quecksilberchlorid -jodid und -cyanid zeigten keine Fähigkeit, durch Salzsäureverlust neue Verbindungen im Sinne der Valenztheorie einzugehen. Andeutungsweise gelang dies nur bei dem Körper Dihydroxylaminquecksilberchlorid.

Wir versuchten nun bei Wasserausschluss eine Anzahl von Metallsalzen mit absolutem alkoholischem Ammoniak in Reaktion zu

[1]) Ann. d. Ch. 305. 194.

bringen, denn es lag der Gedanke nahe, dass durch die Einwirkung des alkoholischen Ammoniaks die Halogenwasserstoffspaltung erleichtert werden könnte.

Um gleichzeitig Chlorammonium in dem Masse zu liefern, als es eventuell bei der Bildung der neuen Verbindungen wichtig sein könnte, setzten wir Chloroform zu, da dieses ganz allmählig mit alkoholischem Ammoniak Chlorammonium liefert. Daneben ist zu erwarten, dass auch Kohlenoxyd frei wird, denn aus Chloroform und starker Kalilauge hat Thiele[1]) in guter Ausbeute Kohlenoxyd erhalten. So erhielten wir denn auch aus Metallchlorür, concentriertem alkoholischem Ammoniak und Chloroform eine Reihe merkwürdiger kohlenoxydhaltiger Verbindungen.

Versetzt man eine Lösung von Nickelchlorür mit überschüssigem, concentriertem, alkoholischem Ammoniak und Chloroform, so entsteht ein violetter, ziemlich voluminöser Niederschlag. Lässt man denselben bei Luftabschluss einige Wochen stehen, so bemerkt man eine allmählige Farbenänderung, die Farbe wird immer blasser und geht schliesslich in Weiss über.

Der so veränderte weisse Körper wurde abgesaugt, mehrmals mit alkoholischem Ammoniak und Chloroform gewaschen und auf Thon getrocknet. Er entspricht der Formel:

$$\begin{matrix} Ni\ (NH_3)_6\ Cl \\ > CO \\ Ni\ (NH_3)_6\ Cl \end{matrix}$$

[1]) Chem. Centr.-Blatt 1898 S. 1170.

Berechnet:	Gefunden:
Ni = 28,02 %	Ni = 27,70 %
C = 2,84 %	C = 2,35 %
N = 39,90 %	N = 39,50 %
Cl = 16,85 %	Cl = 16,60 %

Diese Verbindung löst sich in Wasser, wird aber alsbald zersetzt, indem hellgrünes Nickelhydroxydul ausfällt. Auch in verdünnten Mineralsäuren löst sie sich auf. Beim trockenen Erhitzen für sich entweicht zuerst Ammoniak in bedeutender Menge, dann aber entweicht etwas Chlor. Alkalien bewirken sofortige Zersetzung; Cyankalium löst mit dunkelgelber Farbe.

Die Verbindung ist nicht sehr beständig. Schon bei längerem Stehen an der Luft erleidet sie eine teilweise Zersetzung und wird wieder violett.

Dass Kohlenstoff vorhanden ist, geht aus der Elementaranalyse hervor, folgt aber auch daraus, dass beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Kohlensäure frei wird. Wir haben das entwickelte Gas in Barytwasser aufgefangen und die Bildung von Baryumcarbonat constatiert. Zunächst aber kann der Kohlenstoff nicht als Kohlensäure in dem Körper vorhanden sein, da bei der Einwirkung von ammoniakalischer Silberlösung elementares Silber ausgeschieden wird. Ebenso wird Palladiumchlorürlösung reduziert.

Die sonstigen Componenten, Salzsäure, Ammoniak und Nickel können nicht redu-

zierend wirken, also muss die vorhandene Kohlenstoffverbindung Träger dieser Eigenschaft sein. Mit grosser Wahrscheinlichkeit handelt es sich hier um Kohlenoxyd, das ja speziell Palladiumchlorürlösung kräftig reduziert. Dem entspricht ja auch die Bildungsweise aus Chloroform und starkem alkoholischem Ammoniak, denn Chloroform liefert unter Verlust von Salzsäure in stark alkalischer Lösung Kohlenoxyd.

Auffallend ist der Unterschied unserer Substanz von den bekannten Nickelchlorür- und -bromür-Ammoniakverbindungen. Diese Verbindungen $Ni\ (NH_3)_6\ Cl_2$ und $Ni\ (NH_3)_6\ Br_2$ sind prächtig violett-blau gefärbt und lösen sich in Wasser mit blauer Farbe und nur geringer Trübung auf, erst beim Kochen scheidet sich Nickelhydroxyd in Menge ab.

Unsere Substanz:

$$\begin{matrix} Ni\ (NH_3)_6\ Cl \\ > CO \\ Ni\ (NH_3)_6\ Cl \end{matrix}$$

ist weiss gefärbt und zersetzt sich schon mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur sehr bald und in sehr weit gehendem Masse.

Man kann sie aus zwei Molekülen Ammoniaknickelchlorür durch Austausch von zwei Atomen Chlor gegen ein zweiwertiges Kohlenoxyd ableiten; bisher kannte man Kohlenoxydnickel $Ni\ (CO)_4$ aber keine Verbindungen, die ausserdem noch andere Gruppen enthielten.

Eine dieser Nickelverbindung analoge Cobaltverbindung wurde ebenfalls durch Einwirkung von alkoholischem concentriertem Ammoniak und Chloroform auf Cobaltchlorür bei thunlichstem Luftabschluss erhalten. Chloroform und Ammoniak sind im Ueberschuss zu halten; jedoch ist einige Vorsicht geboten, da durch einen zu grossen Ueberschuss an Ammoniak der gebildete Niederschlag wieder in Lösung geht. Es entsteht zuerst ein bläulich grüner Niederschlag von Cobalthydroxydul, der auf weiteren vorsichtigen Zusatz von Ammoniak und Chloroform sich in einen amorphen braunen verwandelt. Nun wird der Körper mehrere Wochen hindurch bei Lichtabschluss sich selbst überlassen. (Zeitweise ist es nötig, das Gefäss zu schütteln, um das Chloroform wieder in innige Berührung mit den anderen Bestandteilen zu bringen.) Man bemerkt sodann nach einiger Zeit eine ganz beträchtliche Entfärbung der Verbindung, die schliesslich hellgelbbraun erscheint. Da dieser Körper äusserst leicht zersetzlich und unbeständiger ist als die analoge schon besprochene Nickelverbindung, so muss sie rasch abfiltriert, mit concentriertem alkoholischem Ammoniak und Chloroform ausgewaschen und, sobald sie trocken ist, analysiert werden. Die Analyse ergab für die Formel:

$$\begin{matrix} Co\ (NH_3)_5\ Cl_2 \\ > CO \\ Co\ (NH_3)_5\ Cl_2 \end{matrix}$$

folgende Werte:

Berechnet:	Gefunden:
Co = 25,76 %	Co = 26,02 %
C = 2,62 %	C = 2,24 %
N = 30,56 %	N = 30,19 %
Cl = 31,00 %	Cl = 30,74 %

Der Körper ist in Wasser löslich, doch tritt schon nach einigen Augenblicken Zersetzung ein unter Abscheidung von basischem Salz, das beim Erwärmen in schwarz-braunes Cobaltoxyduloxyd übergeht. Mineralsäuren lösen ihn sofort auf, Salzsäure mit dunkelroter Farbe. Alkalien fällen blaues basisches Salz. Beim Erhitzen im Reagensrohr entweicht Ammoniak, später bei starkem Erhitzen etwas Chlor. Die Verbindung reduziert ammoniakalische Silberlösung zu elementarem Silber, Palladiumchlorür zu Palladium und Platinchlorür zu metallischem Platin. Zersetzt man die Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure unter gelindem Erwärmen und leitet das entweichende Gas in Barytwasser, so trübt sich letzteres unter Bildung von Baryumcarbonat.

Man kann sich den Körper entstanden denken aus dem Purpureocobaltchlorid $Co_2\ Cl_6\ 10NH_3$ durch Austausch von zwei Atomen Chlor gegen ein zweiwertiges Kohlenoxyd.

Genau auf die gleiche Art wie bei den zwei soeben beschriebenen Verbindungen wurde noch ein Platinkörper aus Platinchlorid erhalten. Es bildet sich zuerst ein gelber Niederschlag, der nach vier bis fünf Wochen bei

öfterem Schütteln fast rein weiss wird. Die Analyse ergab die Formel:

$$\begin{matrix} Pt\ (NH_3)_3\ Cl \\ > CO \\ Pt\ (NH_3)_3\ Cl \end{matrix}$$

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 67,69 %	Pt = 67,04 %
C = 2,01 %	C = 2,00 %
N = 14,21 %	N = 13,98 %
Cl = 12,01 %	Cl = 11,85 %

Die Verbindung ist beständiger als die zwei weiter oben besprochenen. Sie ist in Wasser und verdünnten Säuren schwer löslich. Beim trockenen Erhitzen verliert sie Ammoniak und Chlor. Mit Schwefelsäure zersetzt liefert sie ebenfalls Kohlensäure, die mit Barytwasser nachgewiesen wurde. Sowohl auf ammoniakalische als auch auf neutrale Silberlösung wirkt sie reduzierend. Desgleichen wird Palladiumchlorür reduziert. —